

(解説)

ステンレス鋼溶接ヒューム中の六価クロム低減技術

Reduction of Hexavalent Chromium in Stainless Steel Welding Fumes



菅原大志*1

Hiroshi SUGAHARA



池田哲直*1

Tetsunao IKEDA

It is well known that the fumes generated in welding stainless steel contain hazardous Hexavalent Chromium, Cr(VI). This report focuses on fundamental studies that were conducted to investigate Cr(VI) in fumes generated in flux-cored arc welding (FCAW). Analysis by Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (ESCA) revealed that the Cr(VI) spectrum corresponds to alkaline metal compounds. The higher content of alkaline metal in flux-cored wire can be a cause of the increase in Cr(VI), and fluoride was found to be effective in reducing Cr(VI) in fumes. Based on this knowledge, the ingredients in 308L, 309L and 316L type flux-cored wires are formulated in an optimum composition and their Cr(VI) generation rates are reduced by approximately 80% compared to conventional wires in the market. Cr(VI) exposure assessment carried out in the welding workplace revealed that the generation rate of Cr(VI) from flux-cored wire is the most influential factor in controlling Cr(VI) in the atmosphere.

まえがき＝ステンレス鋼の溶接においてフラックス入りワイヤによる溶接（以下、FCAWという）は、その優れた溶接作業性と高能率性などから化学工業などの幅広い業種で使用されているが、他の溶接方法と比較して溶接ヒュームの発生量が多く、作業環境への負荷となっている。溶接ヒュームは、溶接アークによって発生した金属蒸気が大気中で冷却されて凝固した酸化物である。図1に溶接ヒュームのTEM像を示すが、数μmサイズの微細な粒子が鎖状に凝集した粉塵の一種である。発生する溶接ヒューム中にCr酸化物が5～20%程度含まれ、その一部が人体に対して有害な六価クロム（以下、Cr(VI)という）として存在する^{1), 2)}。

近年、Cr(VI)の有害性が再評価され、作業環境中の規制値を厳格化する動きがある。例えば、米国安全労働衛生局（OSHA）は2010年に作業環境における大気中のCr(VI)許容含有量を従来の1/10にまで下げた。集塵機による局所排気や換気によって溶接ヒュームを排出す

ることが、ステンレス鋼の溶接作業環境におけるCr(VI)量低減に最も有効であることはいうまでもないが、溶接ヒューム中に含まれるCr(VI)含有量を低減することも効果的な環境改善策となる。

そこで当社は、ステンレス鋼溶接の作業環境改善を目的として、溶接ヒューム中のCr(VI)量およびその存在形態を調査した。さらに、得られた知見から溶接ヒューム中のCr(VI)含有量を大幅に低減したフラックス入りワイヤを開発したので以下にその概要を紹介する。

1. 各溶接方法における比較

ステンレス鋼の溶接に用いられる代表的な溶接方法において発生する溶接ヒュームを捕集し、Cr(VI)の発生量を比較調査した。対象とした溶接方法を表1に示す。溶接材料にはいずれもAWS規格に合致する308系（20%Cr-10%Ni）の溶接材料を用いた。

1.1 試験方法

図2に示すISO 15011-1:2009に準拠した捕集装置内で溶接を行い、溶接ヒュームを捕集した³⁾。溶接ヒュー

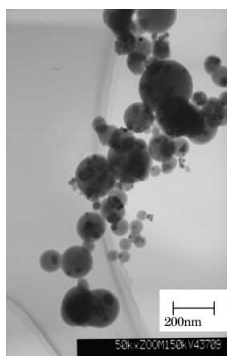


図1 溶接ヒュームのTEM像(×5,000)
Fig. 1 TEM photograph of welding fume

表1 溶接法の詳細
Table 1 Welding processes

Welding process	Shielding gas	Applicable code	Diameter
FCAW	100%CO ₂	AWS A5.22 E308LT	1.2 mm
FCAW	80%Ar-20%CO ₂	AWS A5.22 E308LT	1.2 mm
GMAW	98%Ar-2%O ₂	AWS A5.9 ER308	1.2 mm
SMAW	-	AWS A5.4 E308L	3.2 mm

*1 溶接事業部門 技術センター 溶接開発部

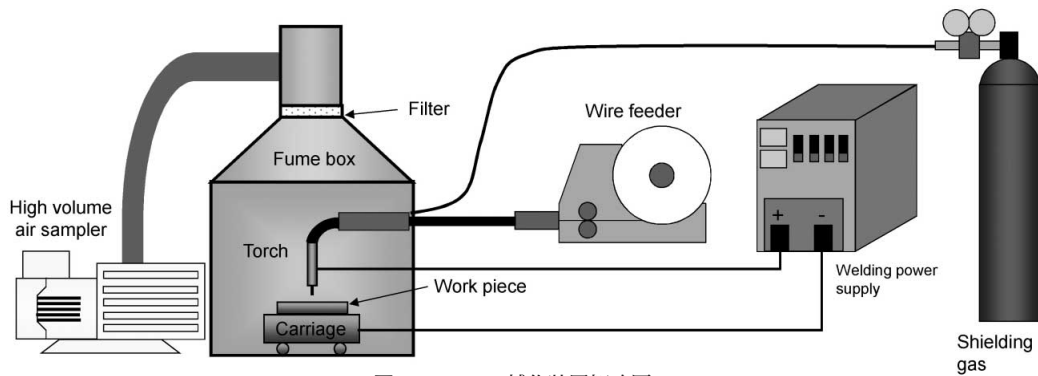


図2 ヒューム捕集装置概略図
Fig. 2 Schematic diagram of fume collecting system

ムの捕集にあたっては、いずれの溶接方法においても容器内に固定された母材に1分間連続で溶接を行い、溶接中および溶接後3分間の計4分間、エアポンプで容器内の溶接ヒュームを吸引した。容器上部に取付けたフィルタに捕集された溶接ヒュームは、電子天秤を用いて質量を計測・記録した後、ただちに樹脂製のケースに封入してCr(VI)の分析に供した。Cr(VI)はISO 16740:2005に準拠した方法で分析した⁴⁾。具体的には、40℃に保った2% NaOH, 3% Na₂CO₃水溶液25mL中に溶接ヒュームを10mg投入し、超音波を加えて60分間抽出を行った。その後、ろ過した抽出液をイオンクロマトグラフ分析装置に注入し、分離カラムを用いてCr(VI)を分離してジフェニルカルバジド吸光光度法にてCr(VI)含有量を分析した。

1.2 溶接ヒューム発生量の比較

各溶接法における単位時間あたりの溶接ヒューム発生量を図3に示す。溶接電流200Aで比較した場合(被覆アーク溶接(以下, SMAWという)を除く), シールドガスに100%CO₂を用いたフラックス入りワイヤによる溶接の溶接ヒューム発生量が最も多く, 80%Ar-20%CO₂を用いたFCAWでは, 100%CO₂を用いた場合の約60%程度となる。ソリッドワイヤとシールドガスに98%Ar-2%O₂を用いたガスマタルアーク溶接(以下, GMAWという)では約70~90%減となり発生量は最も少ない。FCAWでは, シールドガスの組成によらず溶接電流に比例して溶接ヒュームの発生量は増加する。一方, ソリッドワイヤを用いたGMAWでは溶接電流150Aの場合よりも200Aの場合の方が溶接ヒューム発生量は減少する結果となっている。これは, ワイヤ先端から溶融プールへの溶滴の移行が, 150Aでは短絡移行またはグロービュール移行であったのに対して, 200Aではスプレー移行であるためと推測される⁵⁾。

1.3 Cr(VI)含有量の比較

溶接ヒューム中のCr(VI)含有量を分析した結果を図4に示す。SMAWによる溶接ヒューム中のCr(VI)含有量はFCAWやGMAWと比較して極めて高く, 100%CO₂を用いたFCAWのCr(VI)含有量が最も低い。溶接電流によってCr(VI)含有量は変化するが, 溶接方法の間で一致した傾向は見られない。

1.4 Cr(VI)発生量の比較

各溶接方法における単位時間あたりのCr(VI)発生量を図5に示す。Cr(VI)発生量は以下の式で計算した。

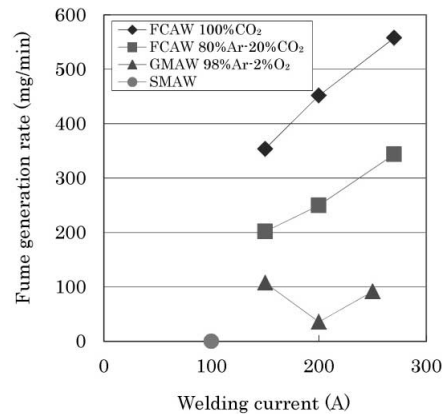


図3 溶接法による溶接ヒューム発生量の比較
Fig. 3 Comparison of fume generation rates among four welding processes

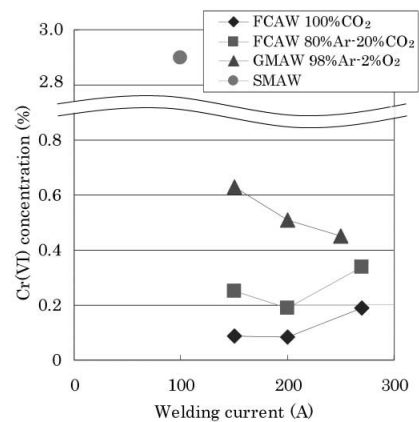


図4 溶接法による溶接ヒューム中Cr(VI)含有量の比較
Fig. 4 Comparison of Cr(VI) concentration

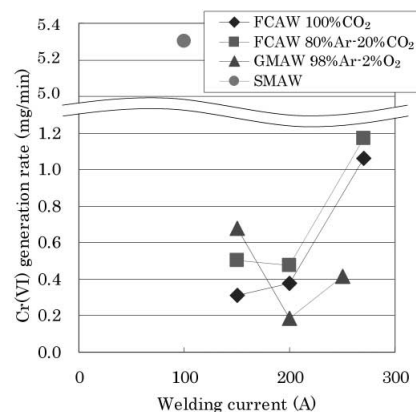


図5 溶接法によるCr(VI)発生量の比較
Fig. 5 Comparison of Cr(VI) generation rate

Cr(VI)発生量 (mg/min) = [溶接ヒューム発生量 (mg/min)] × [溶接ヒューム中のCr(VI)含有量(%)]

図5に示した中ではSMAWのCr(VI)発生量が最も高い。FCAWでは、100%CO₂と80%Ar-20%CO₂におけるCr(VI)発生量は同レベルである。GMAWでは、200~250Aの電流域で溶接ヒューム発生量が少なくなりCr(VI)発生量も最も少なくなる。

2. 溶接ヒューム中のCr(VI)の存在形態

2.1 溶接ヒュームの化学成分

各溶接方法で発生した溶接ヒュームの化学成分分析結果(酸化物換算)を表2に示す。Cr酸化物の含有量は溶接方法によって異なり、7.8~15.8%である。FCAWおよびSMAWではNa, Kなどのアルカリ金属の含有量がとくに大きく、SMAWでは約30%に達する。アルカリ金属は一般に、被覆アーク溶接棒やフラックス入りワイヤのフラックスにアーク安定剤として酸化物やふっ化物の形態で添加されている。アルカリ金属は融点が比較的低く蒸気圧が高いため、溶接アーク中で蒸発して溶接ヒュームに多く含まれる。SMAWの溶接ヒューム中のCr(VI)含有量がFCAWやGMAWと比較して高くなった理由は、溶接ヒューム中のアルカリ金属の含有量が高いためと推定される⁶⁾。そこで、溶接ヒューム中のアルカリ金属に着目し、Cr(VI)含有量への影響を調査した。

2.2 ESCAによる溶接ヒューム中のCr(VI)分析

ワイヤ中のアルカリ金属量が異なる数種類の308L系フラックス入りワイヤを作製し、これを用いた溶接から発生する溶接ヒューム中のCr(VI)の状態分析をESCA

(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) を用いて行った。溶接は、シールドガスとして100%CO₂を用い、200A-32Vの条件で行った。

ESCAにて得られた溶接ヒュームのCr2pスペクトルの解析から、二つのピークの存在が確認された(図6)。576eV付近に見られるピークは三価クロム(以下、Cr(III)という)化合物に起因したスペクトルであり、578~580eV付近に見られるピークがCr(VI)化合物に起因したスペクトルである。NaとKの酸化物換算の含有量が約24%と大きい溶接ヒュームでは、Cr(VI)化合物のピーク強度が高くCr(III)のピーク強度は低い。一方、含有量が約3%と低い溶接ヒュームでは、Cr(VI)のピーク強度は低くCr(III)のピーク強度が高い。

Cr(VI)のピーク強度が高いスペクトルを示す溶接ヒュームは、化学分析においてもCr(VI)の含有量が高い。アルカリ金属は溶接ヒューム中でCrと反応し、K₂CrO₄またはNa₂CrO₄のようなCr(VI)化合物を生成していると推定される。このため、溶接材料に含まれるアルカリ金属量の低減が溶接ヒューム中のCr(VI)生成を抑制するのに有効であるといえる。一方、アーク安定剤として有効なアルカリ金属の添加量を過度に低減すると、スパッタや溶接欠陥の増加などの弊害が生じ、溶接材料としての機能を劣化させる。そのため、溶接材料に含まれるアルカリ金属の添加量を低減するだけでは実用的な溶接材料にならない。したがって、アルカリ金属量の低減以外の新たなCr(VI)低減手法が必要となる。

2.3 ふっ素の影響

溶接ヒュームのふっ素含有量が3.5%および8.0%の場合のESCAによる分析結果を図7に示す。ふっ素含有量以外は同等であり、溶接ヒューム中のふっ素含有量はワイヤ中のふっ化物の添加量により調整した。Cr(VI)に起因したスペクトルは、ふっ素含有量3.5%の溶接ヒュームより8.0%の溶接ヒュームの方が低くなっている。溶接ヒューム中のふっ素含有量の増加により、アルカリ金

表2 溶接ヒュームの化学成分分析結果一例
Table 2 Chemical composition of welding fume (mass%)

	Shielding gas	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	F	Others
FCAW	100%CO ₂	30.2	15.8	12.7	16.9	5.3	4.3	3.6	11.2
FCAW	80%Ar-20%CO ₂	16.7	10.4	14.8	23.4	8.5	4.8	3.9	17.5
GMAW	98%Ar-2%O ₂	57.3	15.2	8.9	3.5	-	-	-	15.1
SMAW	-	6.6	7.8	7.9	8.1	5.7	23.4	13.7	26.8

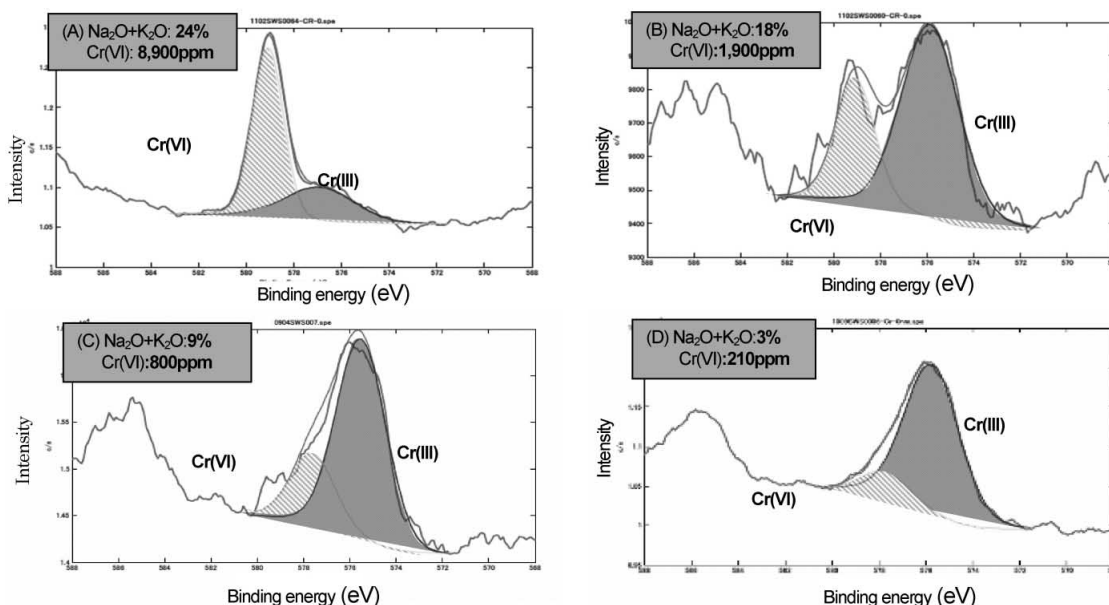


図6 ESCAによる溶接ヒュームのCrスペクトル解析結果
Fig. 6 Cr spectrum of welding fume (308L type flux cored wire)

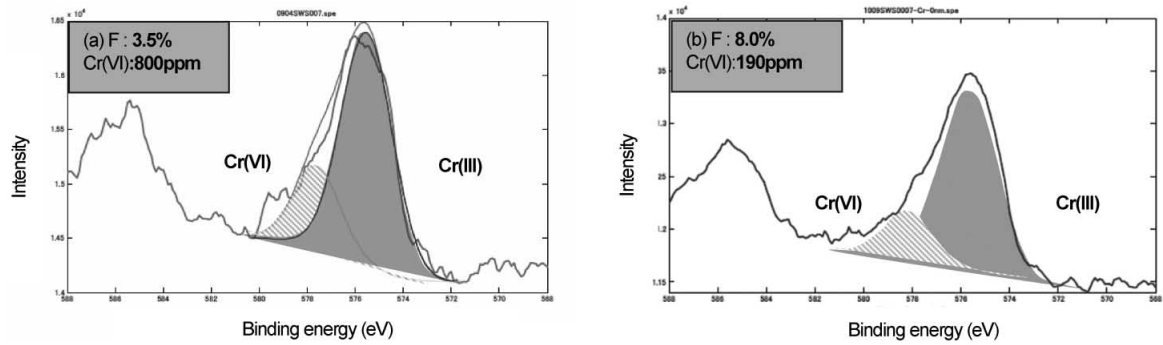


図7 溶接ヒューム中のフッ素量のCr(VI)スペクトルへの影響
Fig. 7 Cr spectrum of welding fume (a) [F] = 3.5%, (b) [F] = 8.0%

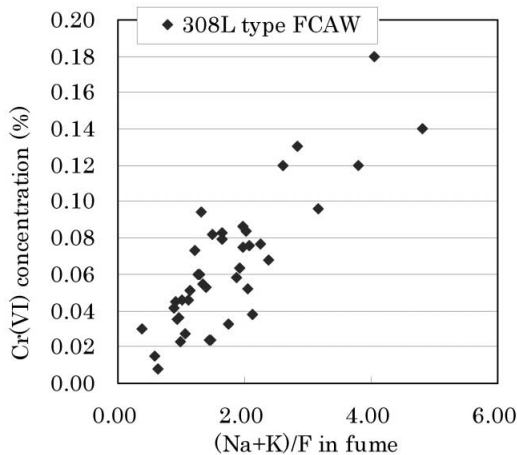


図8 アルカリ金属およびフッ素含有量の溶接ヒューム中のCr(VI)への影響
Fig. 8 The effect of [Na]+[K]/[F] on Cr(VI) concentration in fume

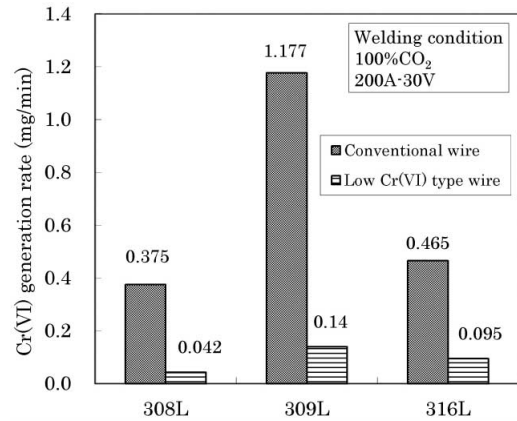


図9 試作材のCr(VI)発生量
Fig. 9 Cr(VI) generation rate of developed wire

属ふっ化物の生成が促進された結果、アルカリ金属とCrの反応が抑制され、Cr(VI)化合物の生成が抑制されたと推測される。

図8は溶接ヒューム中のCr(VI)含有量をアルカリ金属とふっ素のパラメータである $([Na]+[K])/[F]$ で整理した結果である。溶接ヒューム中のふっ素含有量の増加あるいはアルカリ金属含有量の低下が溶接ヒューム中のCr(VI)含有量の低減に有効であることを示している。溶接材料中に含まれるふっ化物の添加量を増やすことにより、溶接ヒューム中のCr(VI)含有量を効果的に低減することが可能となることがわかった。

3. 溶接ヒューム中のCr(VI)発生量を低減したステンレス鋼フラックス入りワイヤ

前章で得られた知見に基づき、溶接ヒューム中のCr(VI)含有量を低減した308L, 309L, 316L系ステンレス鋼フラックス入りワイヤを試作した。

3.1 Cr(VI)発生量

溶接電流200A、シールドガス100%CO₂での溶接における308L, 309L, 316L系試作材および従来材のCr(VI)発生量を図9に示す。Cr(VI)低減試作材のCr(VI)発生量は従来材と比較して約1/10に低減されている。また、150~270Aにおける308Lタイプ試作材のCr(VI)発生量を図10に示す。シールドガスが100%CO₂および80%Ar-20%CO₂いずれの場合でも従来材と比較してCr(VI)発生

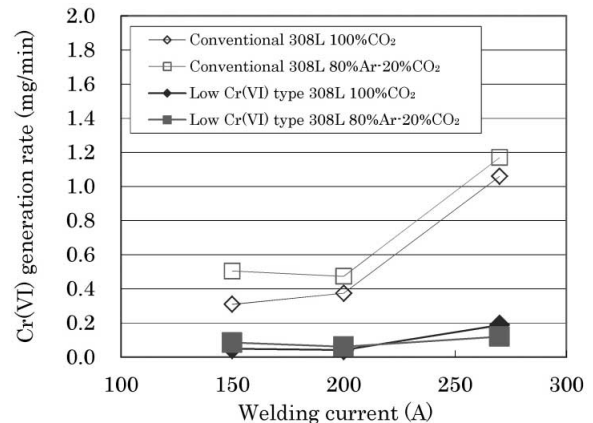


図10 試作材のCr(VI)発生量
Fig. 10 Cr(VI) generation rates of developed 308L wire

量が約80~90%低減されており、フラックス入りワイヤの実用的な電流域においてCr(VI)発生が低減されていることがわかる。

3.2 作業環境中のCr(VI)測定

Cr(VI)低減試作材による溶接作業者のCr(VI)暴露量低減効果を確認するため、OSHA ID215法⁷⁾に基づきCr(VI)暴露量を比較測定した。溶接条件を表3に示す。フィルタを取付けた小形のエアサンプラを作業者の襟元に装着し、走行台車による15分間の連続溶接を行った際の大気中の溶接ヒュームを採取した(図11)。溶接中および溶接終了後6分間の計21分間採取し、OSHA ID215法に準拠して捕集したフィルタに含まれるCr(VI)の分析を行い、溶接作業者のCr(VI)暴露量を以下の式を用いて計算した。

$$[\text{Cr(VI) 暴露量}(\text{mg}/\text{m}^3)] \\ = [\text{溶接ヒューム中のCr(VI)含有量}(\text{mg})] \\ / [\text{吸引体積}(\text{m}^3/\text{min})] / [\text{吸引時間}(\text{min})]$$

図12は試験に用いたフラックス入りワイヤのCr(VI)発生量とCr(VI)暴露量の関係を示す。Cr(VI)暴露量は溶接材料のCr(VI)発生量と比例関係にあり、溶接材料から発生する溶接ヒューム中のCr(VI)量を低減すれば溶接環境中のCr(VI)量が減少し、溶接作業者のCr(VI)暴露量を低減できることを示している。

表3 Cr(VI) 暴露試験条件
Table 3 Test conditions

Wire	Conventional 308L
	Conventional 316L
	Low Cr(VI) type 308L
	Low Cr(VI) type 316L
Welding condition	100%CO ₂ , 200A・30V
	80%Ar-20%CO ₂ , 200A・29V
Sampling period	21min
Welding period	15min



図11 Cr(VI) 暴露量測定風景
Fig.11 Measurement of Cr(VI) exposure

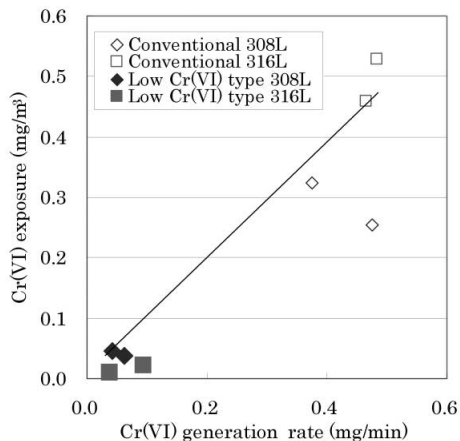


図12 Cr(VI)発生量とCr(VI)暴露量の相関関係
Fig.12 Relationship between Cr(VI) exposure and Cr(VI) generation rate

むすび＝ステンレス鋼の溶接時に発生する溶接ヒューム中に含まれるCr(VI)の低減を試み、以下の知見を得た。

- 1) 溶接方法によるCr(VI)発生量の違いを調べた結果、FCAWおよびGMAWと比較してSMAWが最も多い。
- 2) ESCAによって溶接ヒュームのCr(VI)スペクトル分析を行った結果、アルカリ金属含有量の増加に伴ってCr(VI)のピーク強度が増加する傾向が見られた。溶接材料に含まれるアルカリ金属量の低減はCr(VI)発生量の低減に有効であることがわかった。
- 3) 溶接ヒュームのふっ素含有量が上昇するに伴いCr(VI)のピーク強度が低下した。ふっ素がアルカリ金属と化合物を生成した結果、アルカリ金属とCrの反応が抑制され、Cr(VI)化合物の生成が抑制されたと推測される。
- 4) 得られた知見を基に試作したステンレス鋼フラックス入りワイヤでは、Cr(VI)発生量が従来材と比較して約1/10に減少した。また、作業環境中のCr(VI)暴露量を測定した結果、試作ワイヤの適用により溶接環境中のCr(VI)暴露量を約1/10に低減することができた。

参考文献

- 1) Toxicological Profile for Chromium, U.S. Department of Health And Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2008.
- 2) S. Kimura et al. Weld. Research Supplement, 1979, July, p.195-204.
- 3) ISO15011-1:2009, "Health and safety in welding and allied processes—Laboratory method for sampling fume and gases generated by arc welding—Part 1:Determination of emission rate and sampling for analysis of particulate fume".
- 4) ISO16740:2005, "Workplace air—Determination of hexavalent chromium in airborne particulate matter—Method by ion chromatography and spectrophotometric measurement using diphenyl carbazide".
- 5) K. Yamazaki et al. Journal of the Japan Welding Society, 2008, 26-3, p.214-219.
- 6) K. Miyazaki et al. IIW. 2002, Doc.XII-1725-02.
- 7) OSHA News Release: OSHA Issues Final Standard on Hexavalent Chromium, http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=NEWS_RELEASES&p_id=12038, (参照 2012-11-09).